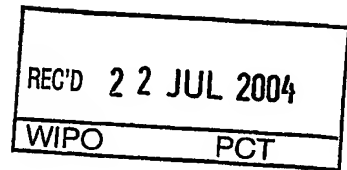


30. 6. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月30日

出願番号  
Application Number: 特願2004-100204  
[ST. 10/C]: [JP 2004-100204]

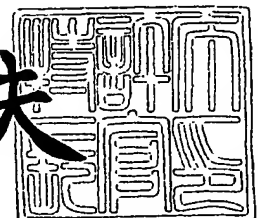
出願人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



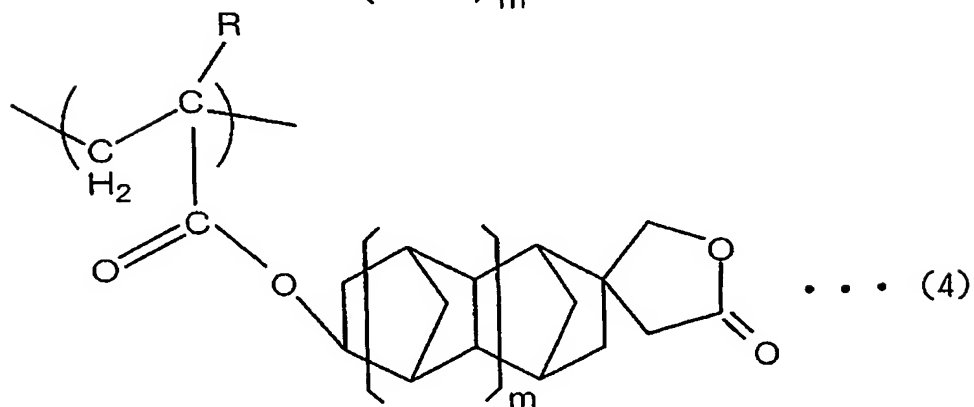
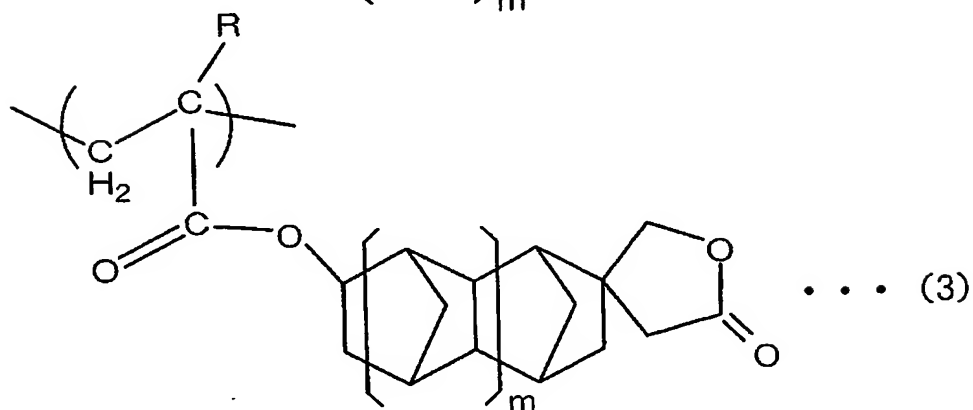
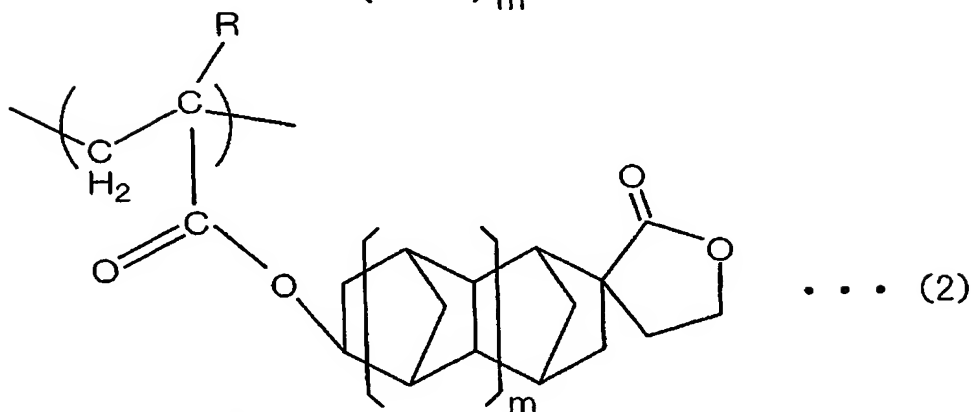
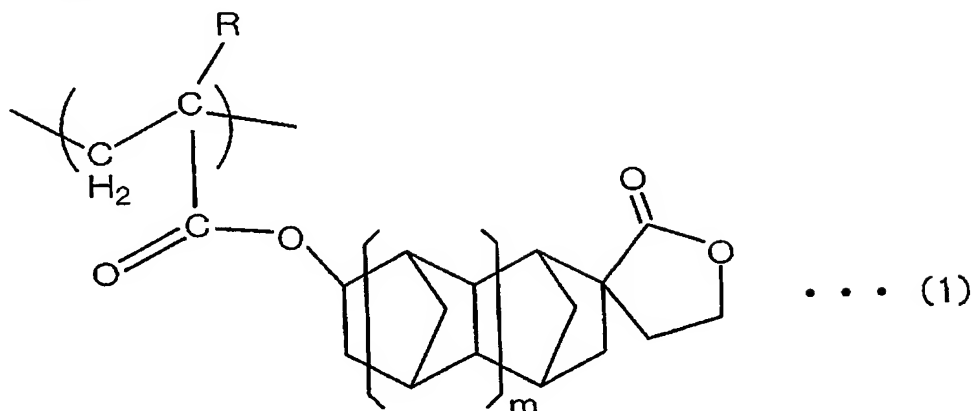
【書類名】 特許願  
【整理番号】 J96872TOK  
【提出日】 平成16年 3月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/039  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 羽田 英夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 宮入 美和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 岩井 武  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000220239  
    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
    【代表者】 内田 春彦  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-192895  
    【出願日】 平成15年 7月 7日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 153535  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

以下の一般式 (1) ~ (4)

【化 1】



(式 (1) ~ (4) 中、R は水素原子またはメチル基、m は 0 又は 1 である。) で表され

るラク톤を含有する構成単位の少なくとも1つ(a1)を含むことを特徴とするポリマー。

【請求項2】

全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a1)が30～60モル%含まれていることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

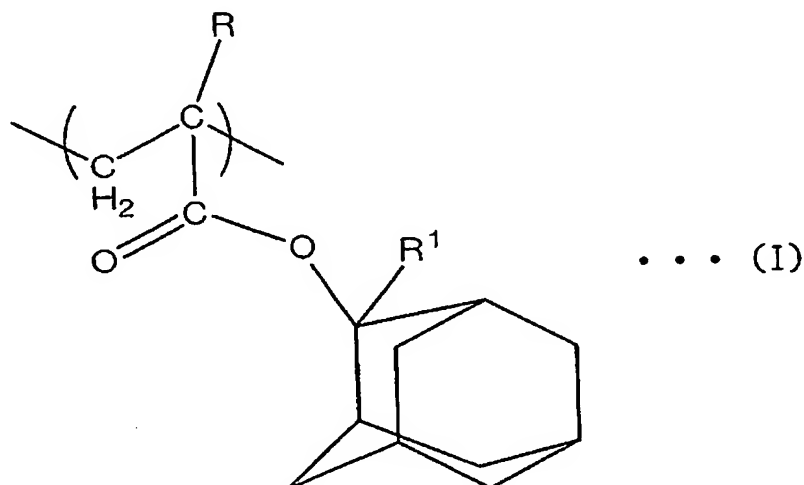
【請求項3】

さらに、酸解離性溶解抑制基を有し、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】

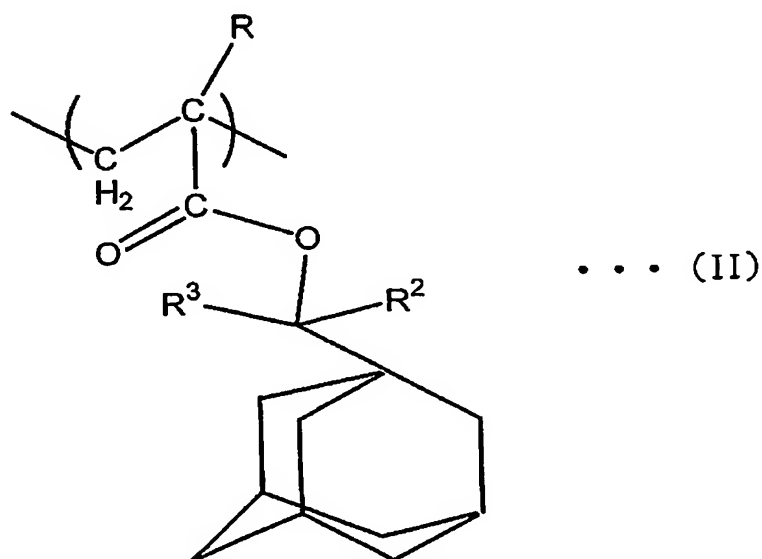
前記構成単位(a2)が、以下の一般式(I)、(II)、及び(III)選択される少なくとも1種である、請求項3に記載のポリマー。

【化2】



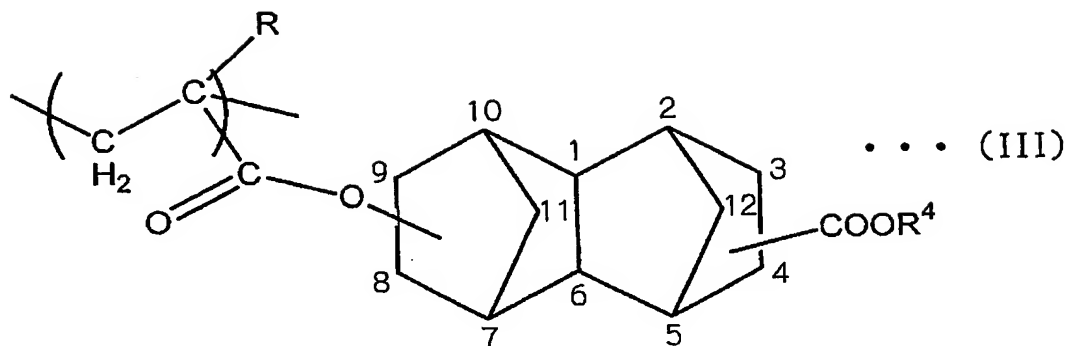
(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sup>1</sup>は低級アルキル基である。)

【化3】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)

【化4】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>は第3級アルキル基である。)

## 【請求項5】

全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a2)が20～60モル%含まれていることを特徴とする請求項3または4に記載のポリマー。

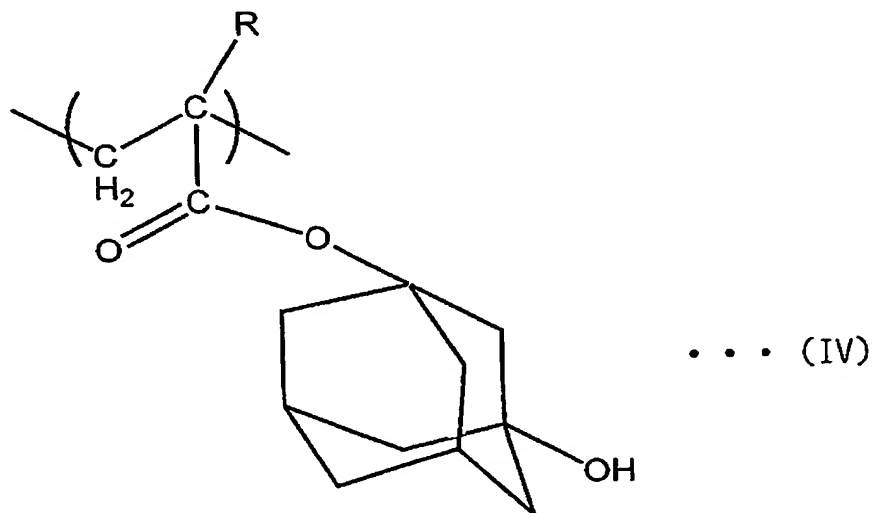
## 【請求項6】

さらに、水酸基を有し、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマー。

## 【請求項7】

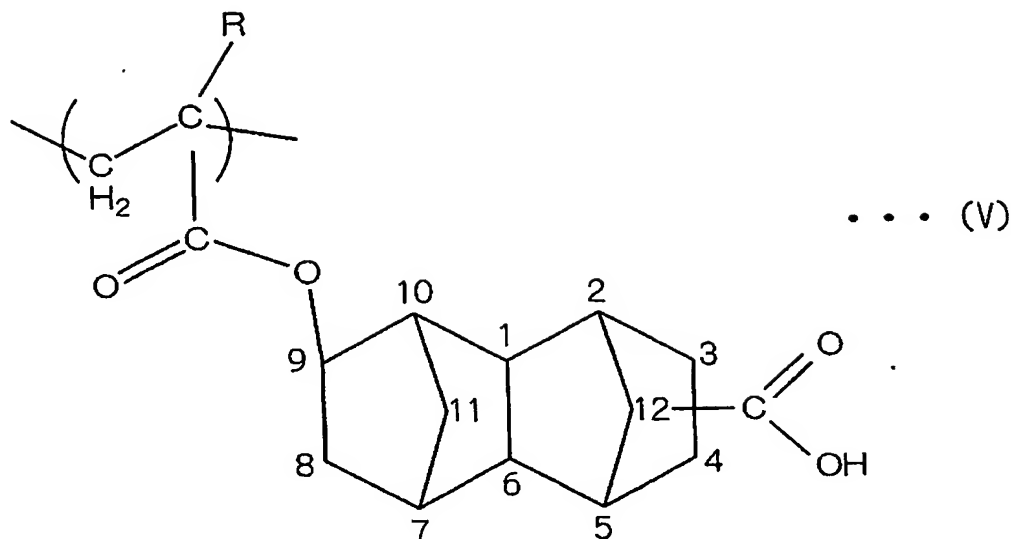
前記構成単位(a3)が、以下の一般式(IV)または(V)の1種または2種である請求項6に記載のポリマー。

【化5】



(Rは水素原子またはメチル基である。)

【化 6】



(Rは水素原子またはメチル基である。)

## 【請求項 8】

全構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 3) が 10～50 モル%含まれていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のポリマー。

## 【請求項 9】

前記ポリマーが、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するものであって、かつポジ型レジスト組成物用であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリマー。

## 【請求項 10】

樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤 (C) とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分が、請求項 9 に記載のポリマーからなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 11】

前記 (B) 成分が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である、請求項 10 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 12】

前記 (C) 成分が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセートと、極性溶剤との混合溶剤であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 13】

前記極性溶剤が、乳酸エチルであることを特徴とする請求項 12 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 14】

さらに、アミン (D) を含有することを特徴とする請求項 10～13 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 15】

請求項 10～14 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB (露光後加熱) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明はポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

最近、半導体素子の微細化はますます進み、例えばArFエキシマレーザー（193 nm）を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。ArFエキシマレーザー用の化学増幅型レジストのベース樹脂としては、ArFエキシマレーザーに対して透明性の高いものが好ましい。

例えば、エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が注目され、これまでに多数の提案がなされている（特許2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報など）。

また、特開2003-113174号公報には、特定のラクトン構造を有する化合物が提案されている。

【0003】

【特許文献1】 特許2881969号公報

【特許文献2】 特開平5-346668号公報

【特許文献3】 特開平7-234511号公報

【特許文献4】 特開平9-73173号公報

【特許文献5】 特開平9-90637号公報

【特許文献6】 特開平10-161313号公報

【特許文献7】 特開平10-319595号公報

【特許文献8】 特開平11-12326号公報

【特許文献9】 特開2003-113174号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、近年の被エッチング膜の多様化等の点から、多様なエッチングガスが用いられるようになってきている。その結果、エッチング後のレジスト膜に表面荒れが発生するという新たな問題が浮上している。

この表面荒れは、従来の耐ドライエッチング性とは異なり、レジストパターンをマスクとしてエッチングされた膜において、コンタクトホールパターンでは、ホールパターン周囲にひずみとなって表れたり、ラインアンドスペースパターンではラインエッジラフネスとして表れるものである。ここで、ラインエッジラフネスとは、ライン側壁の不均一な凹凸のことである。

また、このような表面荒れとは別に、現像後のレジストパターンにおいてラインエッジラフネスが発生するという問題もある。

現像後のレジストパターンにおいてラインエッジラフネスが発生すると、例えばホールレジストパターンのホール周囲に歪みが生じたり、ラインアンドスペースパターンの側壁に不均一な凹凸が生じる。

【0005】

しかしながら、上述の従来の樹脂を用いたレジスト組成物は上述の様なラインアンドラフネスを含む表面荒れを抑制することができず、その改善が望まれていた。また、特開2003-113174号公報には、本発明の構成単位（a1）に相当するモノマーが開示されてはいるが、それを用いたポリマーは未開示であり、また上記のような目的に好適で

あるかは未知であった。

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、エッチング後と現像後の一方、好ましくは両方において、レジストパターンに生じる表面荒れの発生を抑制できるレジスト組成物を提供することを課題とする。

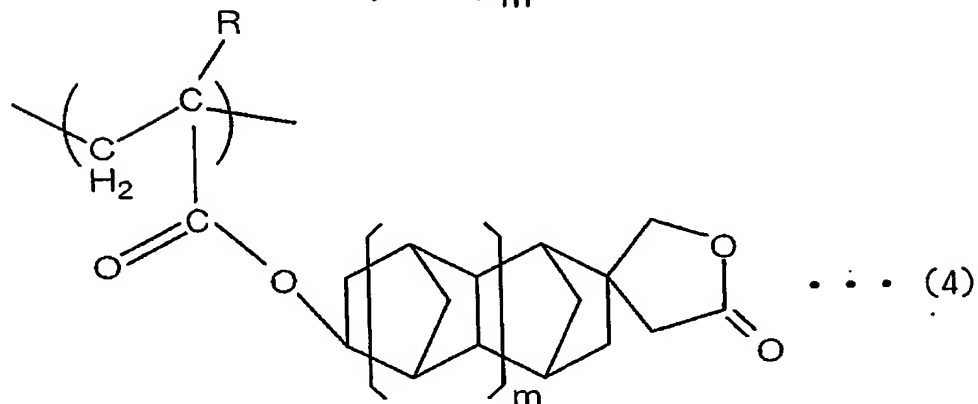
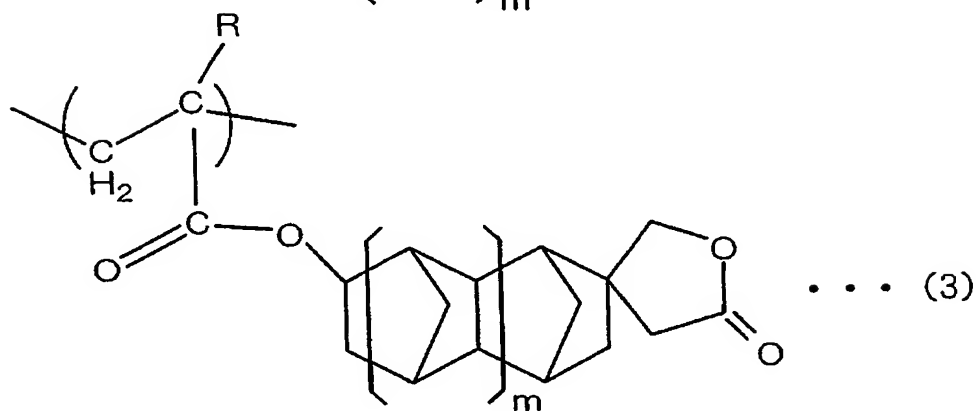
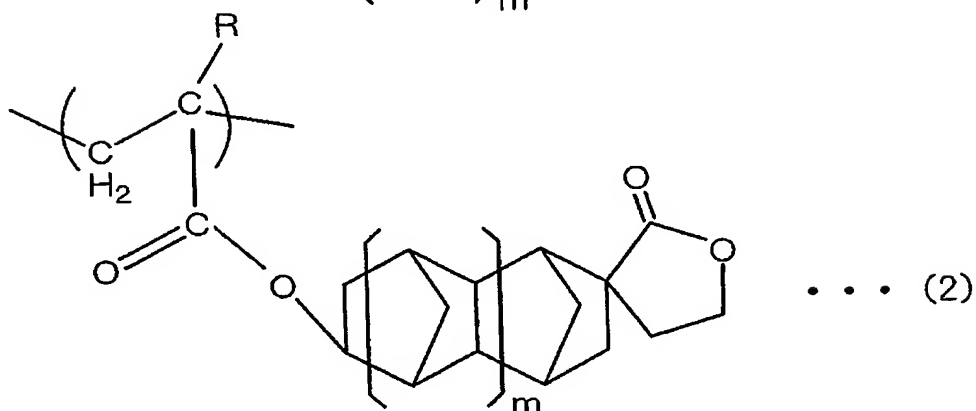
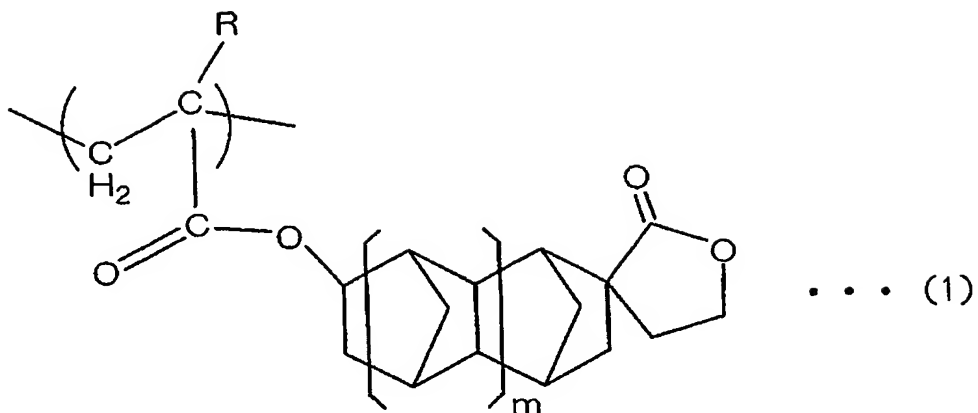
【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するために、本発明の第1の発明は、以下の一般式(1)～(4)



【化7】



(式 (1) ~ (4) 中、R は水素原子またはメチル基、m は 0 又は 1 である。) で表されるラクトンを含む構成単位の少なくとも 1 つ (a 1) を含むことを特徴とするポリマーである。

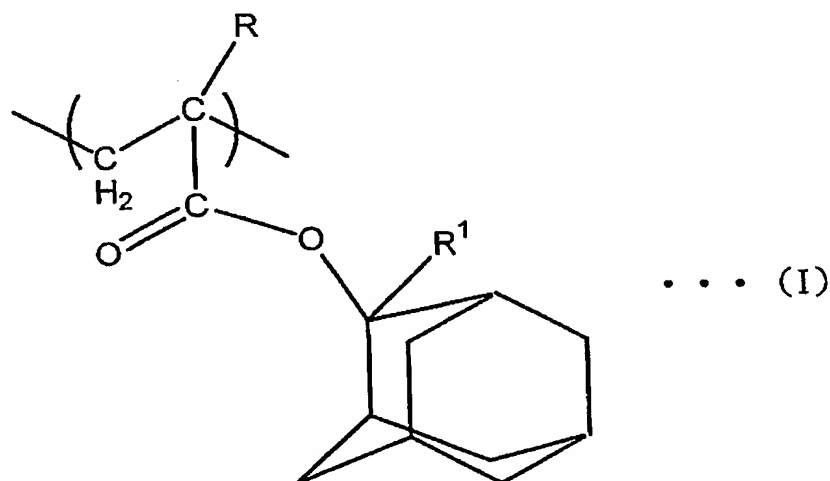
第 2 の発明は、全構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 1) が 30 ~ 60 モル%

含まれていることを特徴とする前記第1の発明のポリマーである。

第3の発明は、さらに、酸解離性溶解抑制基を有し、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a2）を含むことを特徴とする前記第1または第2の発明のポリマーである。

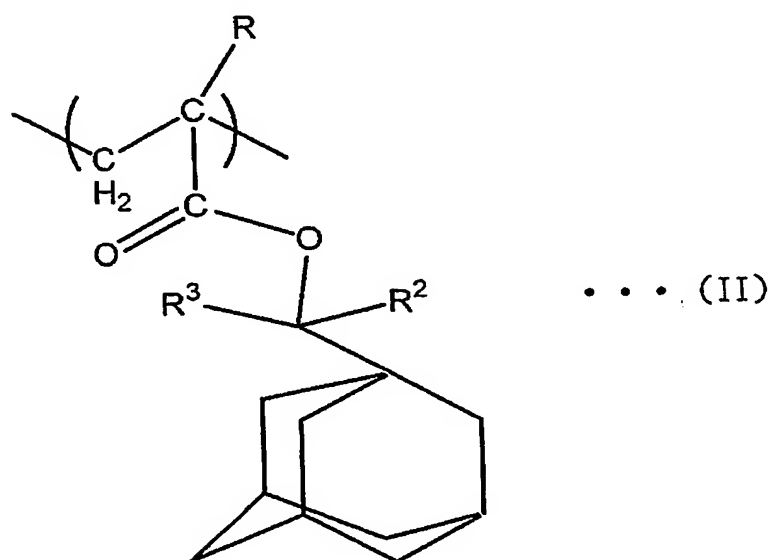
第4の発明は、前記構成単位（a2）が、以下の一般式（I）、（II）、及び（III）選択される少なくとも1種である、前記第3の発明のポリマーである。

【化8】



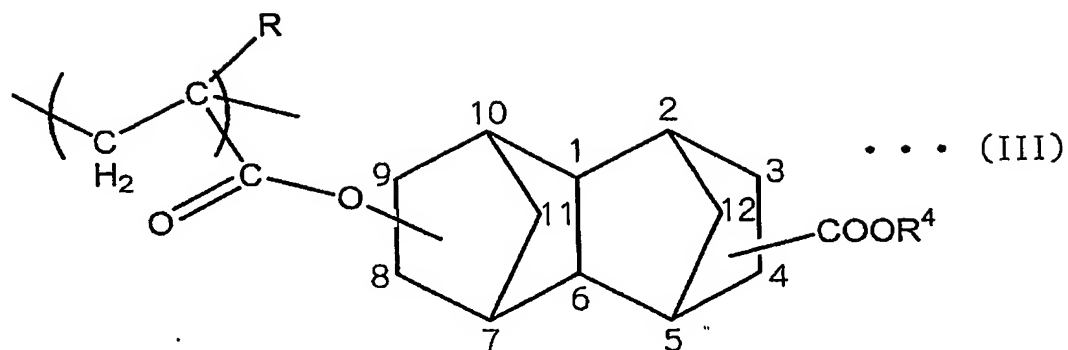
（式中、Rは水素原子またはメチル基、 $R^1$ は低級アルキル基である。）

【化9】



（式中、Rは水素原子またはメチル基、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。）

## 【化 10】



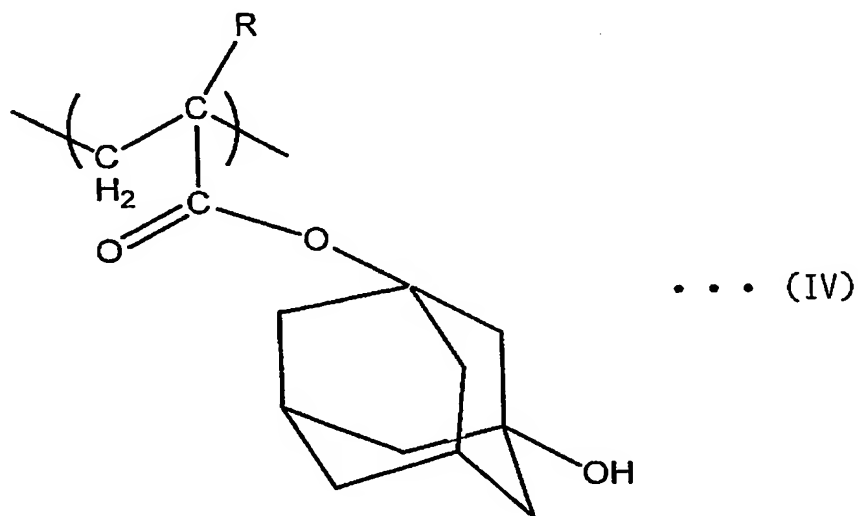
(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>は第3級アルキル基である。)

第5の発明は、全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a2)が20～60モル%含まれていることを特徴とする前記第3または4の発明のポリマーである。

第6の発明は、さらに、水酸基を有し、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を含むことを特徴とする、前記第1～5の発明のいずれかのポリマーである。

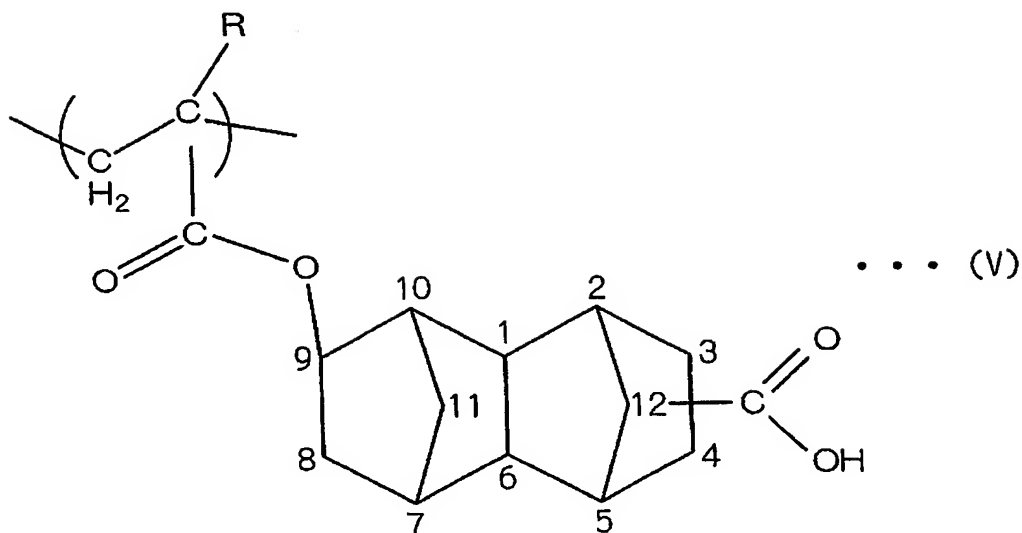
第7の発明は、前記構成単位(a3)が、以下の一般式(IV)または(V)の1種または2種である前記第6の発明のポリマーである。

## 【化 11】



(Rは水素原子またはメチル基である。)

【化 12】



(Rは水素原子またはメチル基である。)

第8の発明は、全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a3)が10～50モル%含まれていることを特徴とする前記第6または7の発明のポリマーである。

第9の発明は、前記ポリマーが、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するものであって、かつポジ型レジスト組成物用であることを特徴とする前記第1～8の発明のいずれかのポリマーである。

第10の発明は、樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤(C)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記(A)成分が、前記第9の発明のポリマーからなることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

第11の発明は、前記(B)成分が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である、前記第10の発明のポジ型レジスト組成物である。

第12の発明は、前記(C)成分が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、極性溶剤との混合溶剤であることを特徴とする前記第10または11の発明のポジ型レジスト組成物である。

第13の発明は、前記極性溶剤が、乳酸エチルであることを特徴とする前記第12の発明のポジ型レジスト組成物である。

第14の発明は、さらに、第2級または第3級の低級脂肪族アミン(D)を含有することを特徴とする前記第10～13のいずれかの発明のポジ型レジスト組成物である。

第15の発明は、前記第10～14のいずれかの発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

#### 【発明の効果】

##### 【0007】

本発明のポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法においては、エッチング後と現像後の一方、好ましくは両方において、レジストパターンに生じる表面荒れの発生を抑制することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0008】

以下、本発明に係る実施の形態について、例を挙げて詳細に説明する。

#### 【ポリマー】

・構成単位(a1)

前記〔化7〕の一般式(1)～(4)で表される1つ以上である構成単位(a1)において、式中、Rが水素原子の場合はアクリレート構成単位、メチル基の場合はメタアクリレート構成単位となる。

構成単位(a1)は、アクリレート構成単位とメタアクリレート構成単位的一方、あるいは両方を包含する。

また、構成単位(a1)に相当するモノマーは、通常、前記一般式(1)～(4)で表される構成単位が全て得られる4種の異性体の混合物として存在する。従って、構成単位(a1)においては、一般式(1)～(4)で表される構成単位の少なくとも1つが含まれていればよい。mは0又は1のいずれでもよいが、0が工業上好ましい。

なお、一般式(1)～(4)で表される構成単位が2種以上存在する場合、各構成単位のRとmは相互に異なっているとしても同一でもよいが、通常は同一である。

#### 【0009】

構成単位(a1)は、ポリマーを構成する構成単位の合計に対して、30～60モル%、好ましくは30～50モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物用として用いた場合に、表面荒れ抑制の効果が向上する。上限値をこえると、ポジ型レジスト組成物用として用いる場合、当該ポリマーに、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する特性を付与する構成単位等の他の構成単位の配合量が少なくなり、不都合となるおそれがある。

なお、ラクトン官能基は、ポジ型レジスト組成物を構成したときに、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効である。

#### 【0010】

ポジ型レジスト組成物用として用いる場合、当該ポリマーは、好ましくは酸解離性溶解抑制基を有する構成単位を含み、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、この酸解離性溶解抑制基が解離し、このポリマー全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化するものであることが好ましい。その結果、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

そこで、当該ポリマーは、ポジ型レジスト組成物用として用いる場合は、以下の様な他の構成単位を含む共重合体であると好ましい。

#### 【0011】

##### ・構成単位(a2)

ポジ型レジスト組成物用として用いる場合は、上述の様に酸解離性溶解抑制基を有する構成単位を含むことが好ましい。酸解離性溶解抑制基を有する構成単位は、当該ポリマーが必須とする前記構成単位(a1)と共重合可能なものであれば特に限定することはないが、前記構成単位(a1)との共重合性や、ポリマーの透明性等の点から、前記構成単位(a2)が好ましい。なお、(メタ)アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステル的一方または両方を示す。

#### 【0012】

酸解離性溶解抑制基は、ポジ型レジスト組成物に用いたときに、露光前はポリマー全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記(B)成分から発生した酸の作用により解離し、このポリマー全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。

一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

また、耐ドライエッチング耐性が向上する点から、脂肪族多環式基含有酸解離性溶解抑制基が好ましい。

#### 【0013】

前記多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラ

シクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

このような多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー（樹脂成分）において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

#### 【0014】

具体的には、構成単位(a2)が、前記一般式(I)、(II)又は(III)から選択される少なくとも1種であると好ましい。

#### 【0015】

前記一般式(I)で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、(メタ)アクリルレート構成単位のエステル部の酸素原子(-O-)に隣接するアダマンチル基の炭素原子に、直鎖または分岐鎖のアルキル基が結合することにより、このアダマンチル基の環骨格上に第3級アルキル基が形成される。

#### 【0016】

式中、 $R^1$ としては、炭素数1~5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2~5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。なお、工業的にはメチル基、エチル基が好ましい。

#### 【0017】

前記一般式(II)で表される構成単位は、前記一般式(I)と同様に(メタ)アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、この場合は、(メタ)アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子(-O-)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在するものである。

また、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1~5の低級アルキル基であると好ましい。このような基は2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

具体的に、 $R^2$ 、 $R^3$ としては、それぞれ独立して、上記 $R^1$ と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。中でも、 $R^2$ 、 $R^3$ が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

#### 【0018】

前記一般式(III)で表される構成単位は、(メタ)アクリルレート構成単位のエステルではなく、別のエステルの酸素原子(-O-)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、(メタ)アクリル酸エステル構成単位と該エステルとがテトラシクロデカニル基のような環骨格が連結されているものである。

#### 【0019】

式中、 $R^4$ は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

また、 $-COOR^4$ は式中に示したテトラシクロデカニル基の3又は4の位置に結合していてよいが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロデカニル基の8又は9の位置に結合していてよいが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

#### 【0020】

これらの中でも、一般式(I)、(II)で表される構成単位的一方あるいは両方を用いることが好ましく、さらには両方、または一般式(I)で表される構成単位を用いると好ましい。一般式(I)の構成単位を用いる場合は $R^1$ がメチル基、またはエチル基のも

のが好ましい。両方用いる場合は、 $R^1$  がメチル基、 $R^2$  及び  $R^3$  がメチル基である場合が、解像度に優れ、好ましい。

#### 【0021】

構成単位 (a2) は、ポリマーの全構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a2) が20～60モル%、好ましくは20～50モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、ポリマーの溶解性が酸の作用によって変化しやすくなる。上限値をこえると他の構成単位とのバランス等の点から不都合となるおそれがある。

#### 【0022】

##### ・構成単位 (a3)

ポリマーが構成単位 (a3) を含むことにより、水酸基が極性基であるため、ポリマー全体と、レジストパターンを形成する際に用いられるアルカリ現像液との親水性が高まる。そのため、ポジ型レジスト組成物として用いた場合に、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するため好ましい。

構成単位 (a3) としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

例えば水酸基含有多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。多環式基としては、前記構成単位 (a1) の説明において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

具体的に、構成単位 (a3) としては、水酸基含有アダマンチル基(水酸基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。)、カルボキシル基含有テトラシクロデカニル基(カルボキシル基の数は好ましくは1～2、さらに好ましくは1である。)を有するものが好ましく用いられる。

#### 【0023】

さらに具体的には、上記一般式 (IV) で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

#### 【0024】

また、上記一般式 (V) で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

#### 【0025】

一般式Vにおいて、 $-COOH$ は、式中に示したテトラシクロデカニル基の3又は4の位置に結合していてもよいが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロデカニル基の8又は9の位置に結合していてもよいが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

#### 【0026】

構成単位 (a3) は、ポリマーを構成する全構成単位の合計に対して、10～50モル%、好ましくは10～40モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、解像性の向上効果が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等から不都合となるおそれがある。

#### 【0027】

##### ・その他の構成単位

このポリマーは、構成単位 (a1) 乃至 (a3) の他に、さらに他の構成単位を含むものであってもよい。

他の構成単位としては、構成単位 (a1) 以外の、ラク톤を含有する構成単位 (a4) ;あるいは、構成単位 (a1) 乃至 (a4) 以外の構成単位 (a5) 等が挙げられる。

##### ・構成単位 (a4)

上述の様に、ラク톤官能基はポジ型レジスト組成物として用いたときに、レジスト膜

と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効であるので、例えばこれらの効果を高めるために構成単位 (a 1) 以外のラクトンを含む構成単位 (a 4) を用いることもできる。

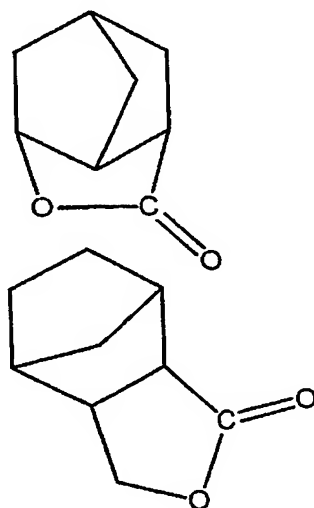
例えばラクトン含有単環または多環式基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。

例えば、ラクトン含有単環式基としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基などが挙げられる。

ラクトン含有多環式基としては、以下の構造式を有するラクトン含有ビスクロアルカンから水素原子を 1 つ除いた基などが挙げられる。

【0028】

【化13】

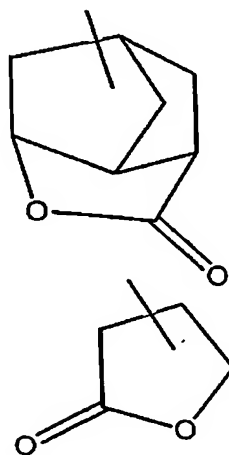


【0029】

さらには、前記ラクトン含有単環又は多環式基が以下の一般式から選択される 1 種以上であると好ましい。

【0030】

【化14】



... (IV)

... (V)

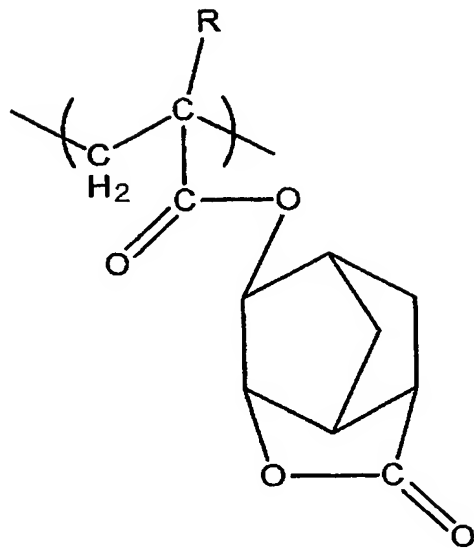
【0031】

さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される、ラクトン含有モノシクロアルキル基又はビスクロアルキル基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

【0032】



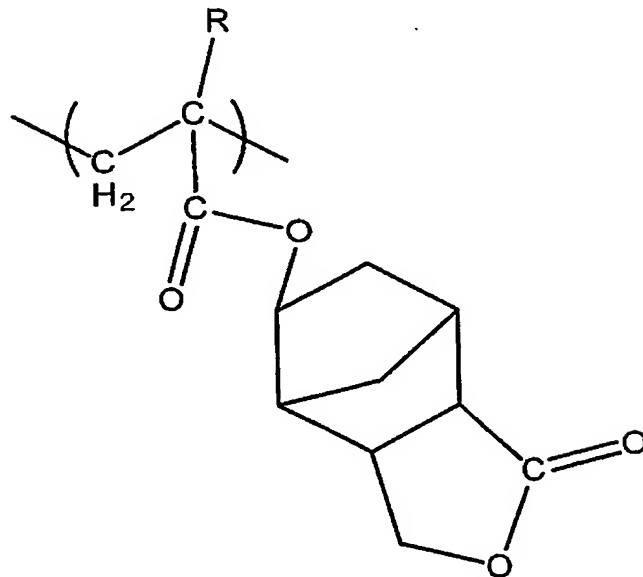
【化 15】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

【0033】

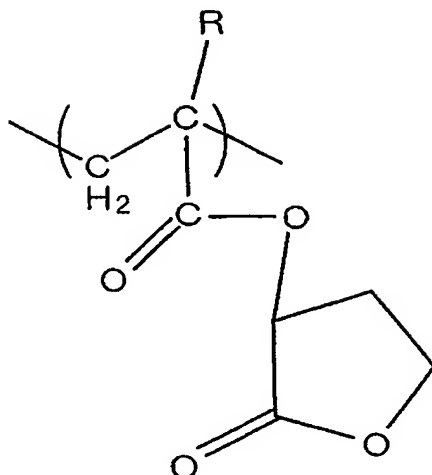
【化 16】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

【0034】

## 【化 17】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

## 【0035】

これらの中でも、 $\alpha$ 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の $\gamma$ -ブチロラクトンエステル又はノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

## 【0036】

構成単位(a4)は、ポリマーを構成する全構成単位の合計に対して、0～60モル%、好ましくは20～50モル%含まれていると好ましい。上記の範囲とすることで、解像性、基板密着性が向上する。

## 【0037】

・構成単位(a5)

構成単位(a5)は、上述の構成単位(a1)乃至(a4)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではない。すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン、水酸基を含有しないものであればよい。例えば脂肪族多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。この様な構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン(ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン)の解像性に優れ、好ましい。

## 【0038】

前記脂肪族多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

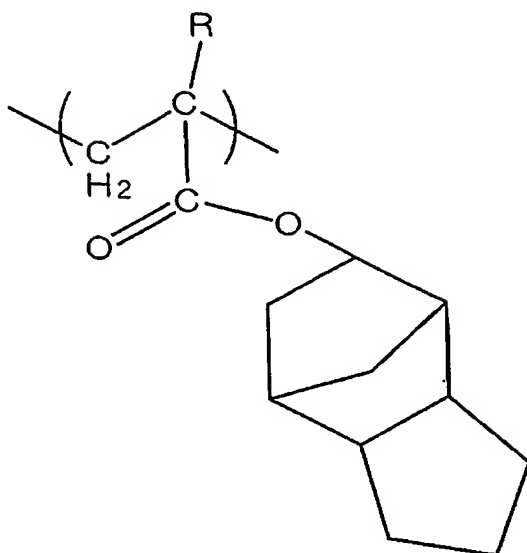
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

## 【0039】

これら構成単位(a5)の例示を下記【化18】～【化20】に示す。

## 【0040】

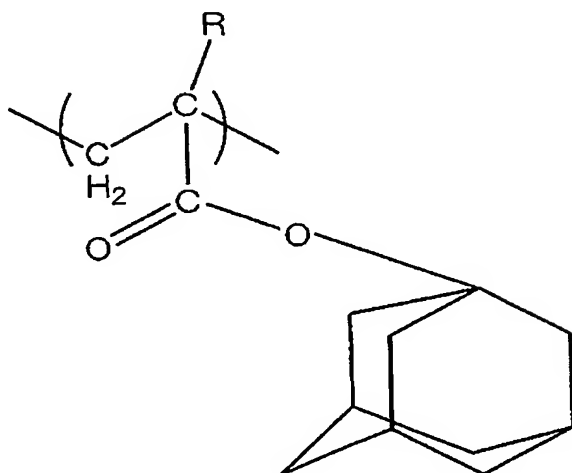
【化18】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0041】

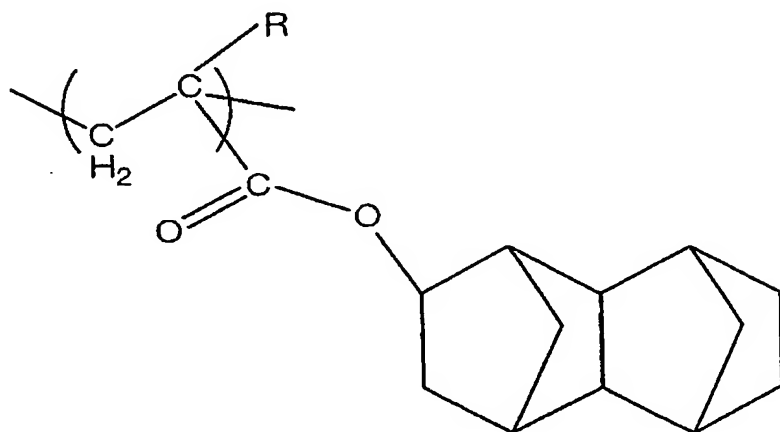
【化19】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0042】

【化20】



(式中 R は水素原子又はメチル基である)

【0043】

構成単位 (a 5) は、ポリマーを構成する全構成単位の合計に対して、0～25モル%、好ましくは1～20モル%含まれていると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

【0044】

このポリマーにおいて、構成単位 (a 1) 以外の構成単位は適宜用途等によって選択することができるが、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) を含むものが好ましく、さらに構成単位 (a 3) を含む3元系のものが好ましい。

構成単位 (a 1)、(a 2) の二元系のポリマーの場合、構成単位 (a 1) は、全構成単位中30～60モル%、好ましくは20～50モル%とし、構成単位 (a 2) は20～60モル%、好ましくは20～50モル%とすると、パターン形状、耐ドライエッチング性に優れる点で好ましい。

さらに、構成単位 (a 3) を含む三元系の場合は、構成単位 (a 1) は全構成単位中30～60モル%、好ましくは30～50モル%とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中20～60モル%、好ましくは20～50モル%、(a 3) は全構成単位中10～50モル%、好ましくは10～40モル%とすると、解像性に優れる点で好ましい。

【0045】

また、(A) 成分に含まれる構成単位において、アクリレート構成単位が多い程、(A) 成分のガラス転移点が低くなる傾向があり、メタクリレート構成単位が多い程、(A) 成分のガラス転移点が高くなる傾向がある。

そのため、ポジ型レジスト組成物とし、さらに後述する様にレジストパターンを形成する工程で、PAB処理とPEB処理という加熱処理を行う際には、メタクリレート構成単位が多い方が加熱温度を高くすることができるため、ポジ型レジスト組成物の感度が向上する傾向がある。

一方、アクリレート構成単位が多いと、エッチング後の表面荒れの抑制効果が大きくなる傾向がある。

よって、これらアクリレート構成単位とメタクリレート構成単位の割合等は、要求される感度、表面荒れの程度等、用途によって適宜選択することが好ましい。

【0046】

ポリマーの質量平均分子量は特に限定するものではないが5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいと、ポジ型レジスト組成物用として用いたときにレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

なおこのポリマーは、前記構成単位 (a 1) 乃至 (a 5) にそれぞれ相当するモノマー [(メタ) アクリレート] を、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することかできる。

なお、前記構成単位 (a 1) に相当するモノマーは、例えば (メタ) アクリル酸と、二重結合を有するスピロラクトン誘導体とを、特許文献9に記載された公知の方法により付加反応させることにより、得ることができる。前記スピロラクトン誘導体は、前記 (メタ) アクリル酸のカルボキシ基が結合する位置の炭素原子と、これに隣接する炭素原子との間に二重結合を有する。すなわち、当該モノマーは、前記スピロラクトン誘導体の二重結合に対する (メタ) アクリル酸の付加反応によって得られる。

また、前記構成単位 (a 2) 乃至 (a 5) に相当するモノマーは上市されており入手可能なものである。

【0047】

[ポジ型レジスト組成物]

(A) 成分

(A) 成分としては、上述の構成単位 (a 1) を必須とするポリマーであって、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する特性を備えたものであれば特に制限なく、用いること

ができる。

#### 【0048】

##### (B) 成分

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

この酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などを挙げることができる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

#### 【0049】

この(B)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

その配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。0.5質量部以上とすることにより、パターン形成が十分に行われる様になり、30質量部以下とすることにより均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する傾向がある。

#### 【0050】

##### (C) 成分

ポジ型レジスト組成物は、前記(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の(D)成分を、好ましくは(C)成分に溶解させて製造することができる。ポジ型レジスト組成物の(C)成分の量は特に限定されず、例えば基板等の上に塗布可能なポジ型レジスト組成物が得られる濃度とされる。

(C)成分としては、これら前記(A)成分と前記(B)成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0051】

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)、γ-ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。

ELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が6:4~4:6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が8:2乃至2:8、好ましくは8:2乃至5:5であると好ましい。

また、有機溶剤 (C) として、他には P G M E A 及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも 1 種と γ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは 70 : 30 ~ 95 : 5 とされる。

#### 【0052】

##### (D) 成分

ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き安定性等の向上のために、さらに任意の (D) 成分としてアミン、特に第 2 級低級脂肪族アミンや第 3 級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数 5 以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第 2 級や第 3 級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、(A) 成分 100 質量% に対して通常 0.01 ~ 2 質量% の範囲で用いられる。

#### 【0053】

##### (E) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体

ポジ型レジスト組成物には、前記 (D) 成分と同様のレジストパターン形状、引き置き安定性、感度調整等の向上の目的で、さらに任意の (E) 成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか 1 種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当たり 0.01 ~ 5.0 質量部の割合で用いられる。

#### 【0054】

ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

#### 【0055】

なお、このポジ型レジスト組成物は、波長 200 nm 以下の波長に対して透明性が高いので、特に A r F エキシマレーザー用のポジ型レジスト組成物として有用であるが、それより短波長の F<sub>2</sub> エキシマレーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X 線、軟 X 線などの放射線に対しても有効である。

#### 【0056】

このポジ型レジスト組成物は、エッチング後と現像後の一方、好ましくは両方において、レジストパターンに生じるラインアンドラフネス等の表面荒れの発生を抑制できる。特にエッチング後の表面荒れの抑制の効果が高い。

また、このポジ型レジスト組成物は、解像性も良好である。近年半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいっそう狭まり、150 nm 以下や 100 nm 付近の解像度が必要とされているが、この様な用途にも使用可能である。

また、広い焦点深度幅を得ることができ、製造性等の点から好ましい。

## 【0057】

[レジストパターン形成方法（製造方法）]

また、本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板の上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバーク（PAB処理）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）処理を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

## 【実施例】

## 【0058】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

## 実施例1

以下の（A）乃至（D）成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

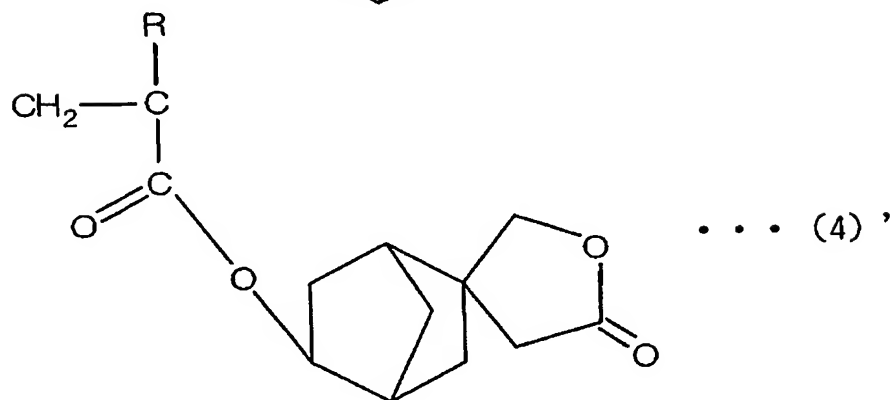
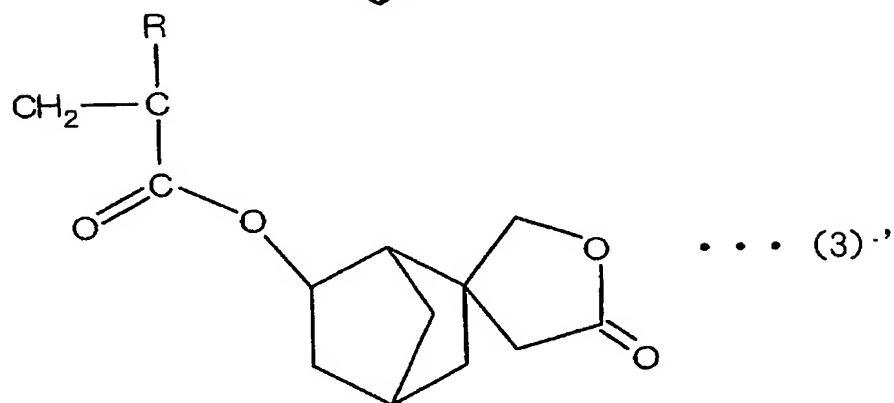
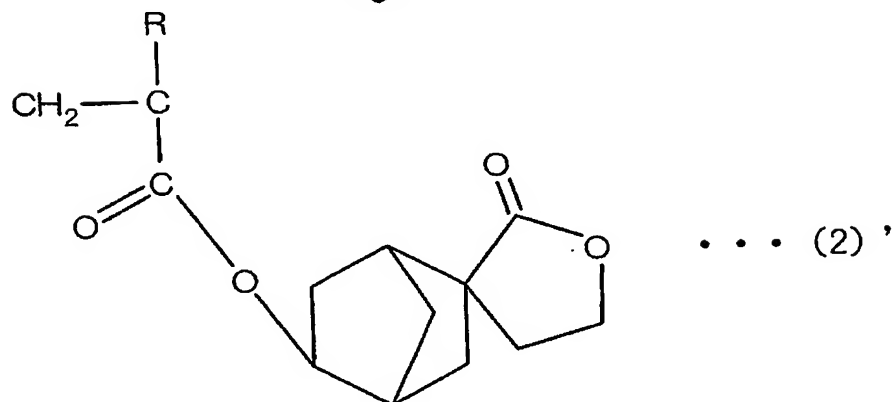
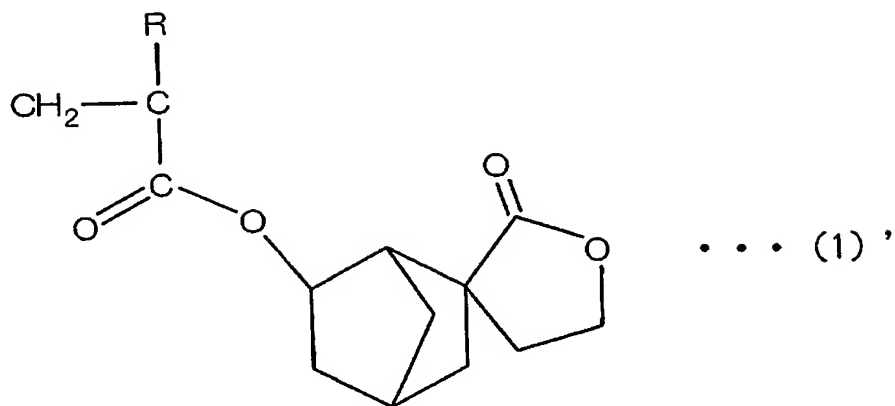
（A）成分：以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート 40モル%（一般式（I）のR<sup>1</sup>がメチル基、Rがメチル基であり、構成単位（a2）に相当）、

以下の【化21】（化学式（1）'～（4）'）で示される、Rがメチル基であるメタクリレート4種の混合物40モル%、

## 【0059】

【化 21】



(式中、Rはメチル基または水素原子である。)

【0060】

3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート (一般式 (IV) の R が水素であり、構成単位 (a3) に相当) 20モル%、



を共重合させた共重合体（質量平均分子量10000） 100質量部

(B) 成分：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.5質量部

(C) 成分：PGMEA 450質量部と、EL 300質量部との混合溶剤

(D) 成分：トリエタノールアミン 0.1質量部

#### 【0061】

ついで、このポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で130℃、60秒間プレバーク（PAB処理）し、乾燥することにより、膜厚350nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302A（ニコン社製；NA（開口数）=0.60， $\sigma=0.75$ ）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、120℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃の温度条件下で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

#### 【0062】

その結果、130nmのラインアンドスペースパターン（1：1）は良好な形状で形成された。感度は15mJ/cm<sup>2</sup>

であった、

130nmのラインアンドスペースパターン（1：1）の焦点深度幅は500nmであった。

また、ラインアンドスペースパターンのラインエッジラフネスを示す尺度である3 $\sigma$ を求めたところ、5.2nmであった。

なお、3 $\sigma$ は、側長SEM（日立製作所社製、商品名「S-9220」）により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差（ $\sigma$ ）の3倍値（3 $\sigma$ ）である。この3 $\sigma$ は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

#### 【0063】

また、エッチング後の表面荒れを評価するため、パターン化されていないレジスト膜（基板にポジ型レジスト組成物を塗布し、マスクパターンを介さずに露光したもの）を用意し、以下の条件でエッチングした。

・エッチングの条件

ガス：テトラフルオロメタン30sccm、トリフルオロメタン30sccm、ヘリウム100sccmの混合ガス

圧力：0.3Torr

RF（Ratio Frequency）：周波数400kHz—出力600W温度：20℃

時間：2分間

エッチング装置：TCE-7612X（商品名、東京応化工業社製）

なお、パターン化されていないレジスト膜で評価した理由は、その場合の方が、表面荒れが測定しやすいからである。

#### 【0064】

そして、エッチング後の表面を、AFM（Atomic Force Microscope）で数値化し、表面荒れを示す尺度であるRms（自乗平均面粗さ）を求めたところ、6.0nmであった。

#### 【0065】

##### 実施例2

実施例1において、(A)成分として、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（一般式(I)のR<sup>1</sup>がエチル基、Rがメチル基であるもの）に変更し、かつ[化21]で表されるモノマーの混合物を、Rが水素原子のアクリレート（質量平均分子量10000）に変更した3元ポリマー（質量平均分子量10000）を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、評価した。ただし、

PAB処理とPEB処理の条件は、それぞれ110℃、60秒/100℃、60秒とした。

#### 【0066】

その結果、130nmのラインアンドスペースパターン(1:1)は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は500nmであった。感度は18mJ/cm<sup>2</sup>であった、また、3σを求めたところ、4.2nmであった。

また、実施例1と同様にして測定したRmsは5.0nmであった。

#### 【0067】

##### 実施例3

実施例2において、(A)成分を、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレートと2-エチル-2-アダマンチルアクリレート(一般式(I)のR<sup>1</sup>がエチル基、Rが水素であるもの)に変更した3元ポリマー(質量平均分子量10000)とし、PAB処理とPEB処理の条件を、それぞれ105℃、60秒/95℃、60秒とした以外は実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、評価を行った。

その結果、130nmのラインアンドスペースパターン(1:1)は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は500nmであった。感度は20mJ/cm<sup>2</sup>であった、また、3σを求めたところ、3.7nmであった。

また、実施例1と同様にして測定したRmsは1.6nmであった。

#### 【0068】

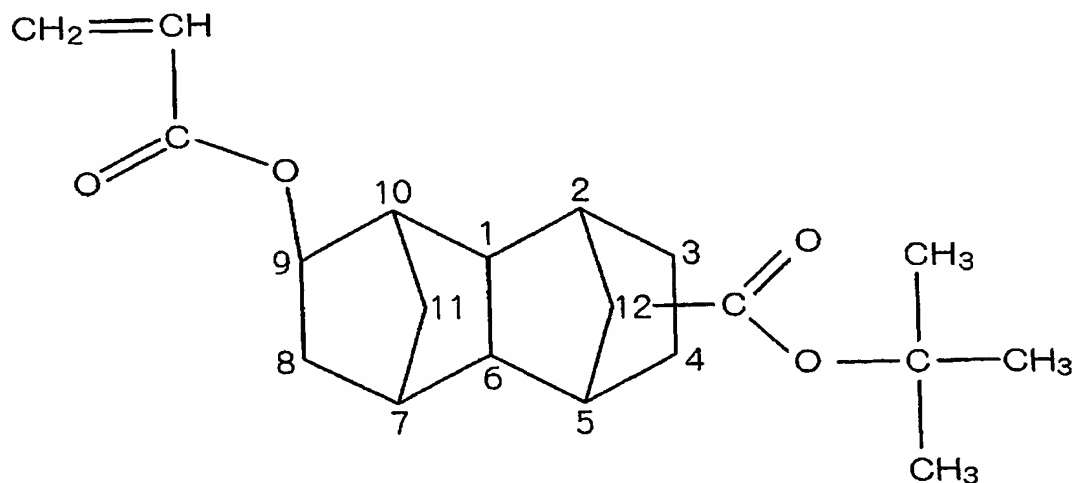
##### 実施例4

(A)成分を以下の様に変更し、PAB処理とPEB処理の条件を、それぞれ130℃、60秒/130℃、60秒とした以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、パターン形成を行った。

・(A)成分:以下の【化22】で表されるアクリレートモノマー(構成単位(a2)に相当) 50モル%、

#### 【0069】

#### 【化22】



(式中、-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>は、番号3又は4位の炭素原子に結合している。)

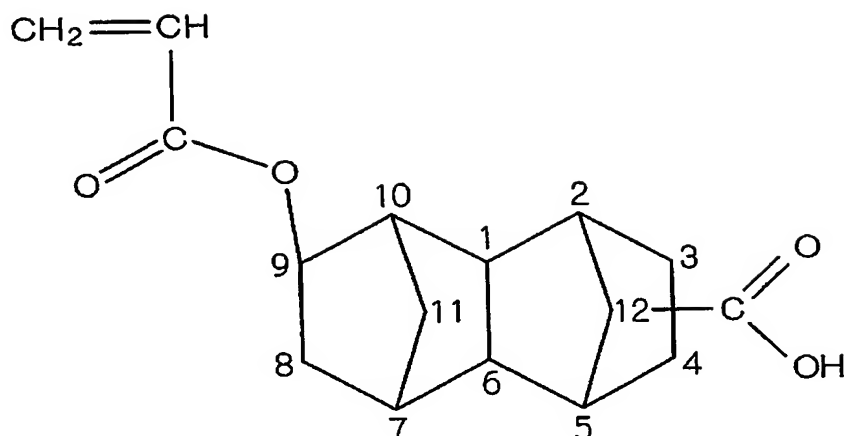
#### 【0070】

前記【化21】(化学式(1)'~(4)')で表される、Rが水素原子のアクリレートモノマー4種の混合物 40モル%、以下の【化23】で表されるアクリレートモノマー(構成単位(a3)に相当)

10モル%

#### 【0071】

## 【化 2 3】



(式中、 $-\text{COOH}$ は、番号 3 又は 4 位の炭素原子に結合している。)

## 【0072】

を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000) 100 質量部

## 【0073】

その結果、130 nm のラインアンドスペースパターン (1:1) は良好な形状で形成され、その焦点深度幅は 400 nm であった。感度は  $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった、また、 $3\sigma$  を求めたところ、3.7 nm であった。

また、実施例 1 と同様にして測定した Rms は 1.1 nm であった。

## 【0074】

## 比較例 1

(A) 成分において、【化 2 1】で示したモノマーを、 $\alpha$ -ガンマブチロラクトンメタクリレート (【化 1 7】において R がメチル基のモノマー単位に相当) に変更した以外は同様の 3 元ポリマーを用い、実施例 1 と同様にして評価を行った。

その結果、130 nm のラインアンドスペースパターン (1:1) は若干テーパー状ではあったが概ね良好な形状で解像した。130 nm L/S が 1:1 の焦点深度は 300 nm、感度は  $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

であった。また、 $3\sigma$  を求めたところ、5.0 nm であった。

また、実施例 1 と同様にして測定した Rms は 11.5 nm であった。

## 【0075】

## 比較例 2

(A) 成分において、【化 2 1】で示したモノマーを、 $\alpha$ -ガンマブチロラクトンメタクリレート (【化 1 7】において R がメチル基のモノマー単位に相当) に変更し同様の 3 元ポリマーを用い、PAB 処理と PEB 処理の条件を、それぞれ  $120^\circ\text{C}$ 、60 秒 /  $110^\circ\text{C}$ 、60 秒とした以外は、実施例 2 と同様にして評価を行った。

その結果、130 nm のラインアンドスペースパターン (1:1) は若干テーパー状ではあったが概ね良好な形状で解像した。130 nm L/S が 1:1 の焦点深度は 200 nm、感度は  $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

であった。また、 $3\sigma$  を求めたところ、7.0 nm であった。

また、実施例 1 と同様にして測定した Rms は 13.5 nm であった。

## 【0076】

これらの結果より、本発明に係る実施例においては、いずれも Rms の値が小さく、エッチング後の表面荒れの発生を抑制できることが確認できた。また、LER の値も比較的小さい傾向があり、アルカリ現像後のレジストパターンの表面荒れも抑制できる傾向があることがわかった。

そして、これらの特性とともに、レジストパターン形状も良好で、感度も高い傾向があり、解像性も良好であった。また、焦点深度幅 (DOF) も大きいことがわかった。

なお、実施例 1、2 では、(A) 成分がアクリレート構成単位とメタクリレート構成単位からなる共重合体であり、ガラス転移点が高いため、PAB 処理と PEB 処理の温度を高くすることができ、その結果、高い感度が得られた。実施例 3 では、(A) 成分がアクリレート構成単位のみからなるため、実施例 2 と比べるとガラス転移点が低く、感度はやや低下したが、特にエッチング後の表面荒れの抑制効果が良好であった。

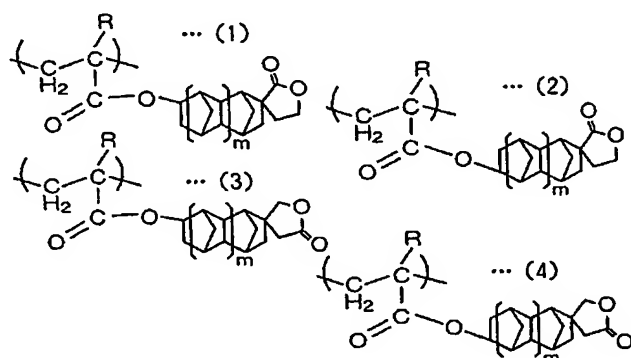
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 エッチング後と現像後の一方、好ましくは両方において、レジストパターンに生じる表面荒れの発生を抑制できるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 以下の一般式 (1) ~ (4)

## 【化 1】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、mは0又は1である。)で表されるラク톤を含む構成単位の数少なくとも1つ (a 1) を含む、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤 (C) とを含むポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 0 0 2 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社